



PATENTSCHRIFT

1 180 518

Internat. Kl.: C 08 g

Deutsche Kl.: 39 b - 22/10

Nummer: 1 180 518
 Aktenzeichen: G 36284 IV c / 39 b
 Anmeldetag: 31. Oktober 1962
 Auslegungstag: 29. Oktober 1964
 Ausgabetag: 10. Juni 1965

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

1

Bekanntlich werden Polyester aus Bisphenolen und zweibasischen Säuren hergestellt. Die bisher beschriebenen polymeren Bisphenolester sind amorphe Materialien, die durch eine einfache thermische Behandlung nicht kristallisiert erhalten werden können.

Gestreckte und kristalline Folien oder Drähte haben bessere mechanische Eigenschaften als die gestreckten amorphen Folien oder Drähte.

Erfindungsgegenstand ist die Verwendung von polymeren Bisphenolestern aus 2,2-Bis-(4-oxy-3,5-dichlorphenyl)-propan und einer aliphatischen Dicarbonsäure mit bis zu 6 C-Atomen zum Herstellen von Folien oder Fasern.

Als aliphatische Dicarbonsäuren kommen vor allem Adipinsäure und Bernsteinsäure in Betracht.

Die aus der Polybisphenolesterschmelze hergestellten Folien, Fasern, Drähte usw. werden durch Abschrecken amorph.

Solche amorphen Folien, Fasern, Drähte usw. aus den erfindungsgemäß verwendeten polymeren Bisphenolestern können leicht thermisch kristallisiert werden, wenn man sie kurzzeitig auf einen Temperaturbereich erhitzt, dessen untere Grenze etwa 10°C oberhalb der Einfriertemperatur des polymeren Bisphenolesters und dessen obere Grenze etwa 10°C unter dessen kristallinem Schmelzpunkt liegt. Die Dauer dieser Erhitzung und die benötigte Temperatur hängen in erster Linie von der bei der Polykondensation verwendeten aliphatischen Dicarbonsäure ab. Für einen polymeren Bisphenolester aus 2,2-Bis-(4-oxy-3,5-di-chlorphenyl)-propan und Adipinsäure wird nach 6 Minuten Erhitzen auf 175°C Kristallisation erzielt. Erhitzt man diesen polymeren Bisphenolester aber auf 220°C, genügen dazu 3 Minuten.

Diese thermische Kristallisierbarkeit ist überraschend. Kondensiert man nämlich Bisphenole, die keinen Chlorsubstituenten an den Phenylkernen haben, oder Bisphenole, an denen die Chlorsubstituenten durch Methylsubstituenten ersetzt sind, so erhält man polymere Bisphenolester, die nicht thermisch kristallisierbar sind oder deren Kristallisation zu langsam vor sich geht, um in der Praxis brauchbar zu sein.

Die Kondensation der aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2,2-Bis-(4-oxy-3,5-dichlorphenyl)-propan (im nachstehenden als Bisphenol bezeichnet) kann nach verschiedenen bekannten Techniken, die auch bei der Herstellung von anderen linearen Polyestern angewandt werden, erfolgen. So kann man z. B. die aliphatische Dicarbonsäure in der Schmelze mit dem Diacetat des Bisphenols oder mit dem Bisphenol selbst, aber dann in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid, reagieren lassen.

In einem anderen Verfahren, das dem vorhergehenden vorzuziehen ist, erfolgt die Kondensation

Herstellen von Folien oder Fasern aus polymeren Bisphenolestern

Patentiert für:

Gevaert Photo-Producten N. V., Mortsel, Antwerpen (Belgien)

Vertreter:

Dr. W. Müller-Boré und Dipl.-Ing. H. Graffs, Patentanwälte, Braunschweig, Am Bürgerpark 8

Beanspruchte Priorität:

Belgien vom 26. September 1962 (41 991)

2

bei Raumtemperatur und in Gegenwart eines Katalysators. Man läßt ein in Wasser gelöstes Alkalidiphenat des Bisphenols mit dem Disäurechlorid der aliphatischen Dicarbonsäure reagieren, das in einem nicht mit Wasser mischbaren, inerten, organischen Lösungsmittel aufgelöst wurde und das zugleich ein Lösungsmittel oder ein Quellmittel für den zu bildenden Polybisphenolester ist. Dieses Verfahren wurde unter anderem von A. Conix in Ind. Chim. Belge, 22 (1957), S. 1457, und in Ind. Eng. Chem., 51 (1959), S. 147, beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polybisphenolester sind löslich in flüchtigen Lösungsmitteln, wie Methylchlorid, 1,2-Dichloräthan, Chloroform, Tetrahydrofuran und Cyclohexanon.

Diese Lösungen werden zu farblosen durchsichtigen und biegsamen Folien, Fasern, Drähten vergossen. Die Folien können in einer oder in zwei Richtungen gestreckt werden, wodurch ihre Zugfestigkeit erheblich verbessert wird. Eine biaxiale Streckung kann in demselben oder in verschiedenen Verhältnissen geschehen.

Wegen ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften sind diese Folien als Träger einer photographischen Emulsion, als Träger bei der magnetischen Tonaufzeichnung, als Träger für Klebeband, für Verpackungszwecke und als elektrisches Isoliermaterial sehr geeignet. Wegen ihrer geringen Wasserabsorption und niedriger Wasserdurchlässigkeit können sie als Schutzschichten für photographische Materialien verwendet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

a) Herstellen des erfindungsgemäß zu verwendenden polymeren Esters, auf das hier kein Schutz beansprucht wird

In einem 2-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem Rührwerk, Thermometer und Tropftrichter, löst man

73,2 g 2,2-Bis-(4-oxy-3,5-dichlorphenyl)-propan, 16,4 g 2,2-Bis-(4-oxy-3,5-dichlorphenyl)-propan, 16,4 g Natriumhydroxyd und 2,2 g Triphenylbenzylphosphoniumchlorid in 500 cm³ Wasser. Zu dieser Lösung setzt man 200 cm³ Methylenchlorid zu. In 15 Minuten fügt man zu dieser auf -2°C gekühlten Flüssigkeit unter starkem Rühren tropfenweise eine Lösung von 37,0 g reinem Adipinsäurechlorid in 200 cm³ Methylenchlorid hinzu. Man rührt die sehr viskose Polymerlösung noch 1 Stunde bei -2°C nach, wäscht sie mit Eiswasser und fällt das Polymere durch Ausgießen der Lösung in Äthanol. Die in einer Lösung von Tetrachloräthan bei 25°C gemessene Viskositätszahl beträgt 0,94 dl/g.

b) Erfindungsgemäße Verwendung

Eine Schmelze des erhaltenen polymeren Bisphenolesters bei 290°C wird durch plötzliches Abkühlen als Folie amorph abgeschreckt. Das gebildete glasartige Polymere kristallisiert bei Erhitzung auf 175°C nach 6 Minuten und auf 220°C nach 3 Minuten.

Vergleichsversuch

Nach obenstehender Kondensationsmethode wurde der polymere Bisphenolester aus Adipinsäure und 2,2-Bis-(4-oxy-3,5-dimethylphenyl)-propan hergestellt.

Der erhaltene polymere Bisphenolester erweicht bei etwa 130°C, und die letzte Doppelbrechung verschwindet erst bei ungefähr 250°C. Das Polymere kristallisiert aber nicht nach 24stündiger Erhitzung bei 175°C und ebensowenig nach 24 Stunden bei 220°C.

Beispiel 2

a) In einem Dreihalskolben löst man 18,305 g 2,2-Bis-(4-oxy-3,5-dichlorphenyl)-propan in 102 cm³

n-Natriumhydroxyd auf und fügt 100 mg Triphenylbenzylphosphoniumchlorid und 60 cm³ 1,1,2-Trichloräthan hinzu. In 5 Minuten tropft man zu der auf -2°C gekühlten Flüssigkeit unter starkem Rühren eine Lösung von 7,83 g Bernsteinsäurechlorid in 50 cm³ Trichloräthan zu. Man rührt die sehr viskose Polymerlösung 1 Stunde bei 0°C nach, wäscht sie mit Eiswasser und fällt das Polymere durch Ausgießen dieser Lösung in Äthanol. Die bei 25°C in einer Tetrachloräthanlösung gemessene Viskositätszahl beträgt 0,80 dl/g.

b) Aus der Lösung des Polymeren in Tetrachloräthan werden klare Folien gegossen. Diese Folien kann man durch 6stündiges Erhitzen bei 200°C thermisch kristallisieren. Die Sphärolithe schmelzen bei 271°C.

Vergleichsversuch

Ersetzt man in der Kondensation das 2,2-Bis-(4-oxy-3,5-dichlorphenyl)-propan durch das nicht substituierte 2,2-Bis-(4-oxyphenyl)-propan, dann findet man nach 24stündiger Erhitzung bei 175 oder bei 220°C noch keine Spur einer Kristallisation.

Patentanspruch:

Verwendung von polymeren Bisphenolestern aus 2,2-Bis-(4-oxy-3,5-dichlorphenyl)-propan und einer aliphatischen Dicarbonsäure mit bis zu 6 C-Atomen zum Herstellen von Folien oder Fasern.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Journal of Polymer Science, 40 (1959), S. 399 bis 406; Industrial and Engineering Chemistry, 51 (1959), S. 157 bis 160.